

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup>:</b> <b>C11D 3/39</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 94/29425</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. December 1994 (22.12.94)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/01967 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 16. Juni 1994 (16.06.94) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 19 696.9 16. Juni 1993 (16.06.93) DE <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> CALL, Hans-Peter [DE/DE]; Heinsbergerstrasse 14 a, D-52531 Übach-Palenberg (DE). <b>(74) Anwälte:</b> FITZNER, Ulrich usw.; Fitzner & Fitzner, Konrad- Adenauer-Platz 17, D-40852 Ratingen-Lintorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, LK, NO, NZ, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> MULTICOMPONENT BLEACHING SYSTEM <b>(54) Bezeichnung:</b> MEHRKOMPONENTENBLEICHSYSTEM <b>(57) Abstract</b> A multicomponent system for use in detergent substances consists of oxidation catalysts and suitable oxidizing agents and aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic compounds containing NO, NOH or (A). <b>(57) Zusammenfassung</b> Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zur Verwendung in waschaktiven Substanzen bestehend aus Oxidationskatalysatoren und geeigneten Oxidationsmitteln und aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen NO-, NOH- oder (A)-haltigen Verbindungen. <div data-bbox="1023 1176 1461 1323" style="text-align: right;"><math display="block">\begin{array}{c} R \\   \\ H - N - OH - \end{array} \quad (A)</math></div>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

### Mehrkomponentenbleichsystem

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen. Insbesondere im Niedertemperaturbereich sind die herkömmlichen Bleichsysteme in Haushaltswaschmitteln unbefriedigend. Unterhalb von 60 ° C Wascht Temperatur muß das Standardbleichmittel  $H_2O_2$  /Natriumperborat/Natriumpercarbonat durch Zusatz von chemischen Bleichaktivatoren wie TAED und SNOBS aktiviert werden. Ferner wird nach besser biologisch abbaubaren, biokompatiblen und niedrig dosierbaren Bleichsystemen für die Niedrigtemperaturwäsche gesucht. Während für Eiweißstärke und Fettlösung sowie für die Faserbehandlung im Waschvorgang bereits Enzyme im technischen Einsatz sind, steht für die Waschmittelbleiche bisher kein enzymatisches Prinzip zur Verfügung.

In der WO 1/05839 wird der Einsatz verschiedener oxidativ wirkender Enzyme (Oxidasen und Peroxidasen) zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Peroxidasen sind bekanntermaßen in der Lage, verschiedene Pigmente (3-Hydroxyflavon und Betalain durch Meerrettichperoxidase, Carotin durch Peroxidase) zu "entfärben" .

Das Patent selbst beschreibt die Entfärbung (auch "bleaching" genannt) von aus der Wäsche abgelösten, in der Flotte vorliegenden Textilfarbstoffen (Umwandlung eines gefärbten Substrates in einen ungefärbten, oxidierten Stoff). Dabei soll das Enzym gegenüber z.B. Hypochlorit, das auch den Farbstoff auf oder in dem Gewebe angreift, den Vorteil haben, nur gelöst vorliegenden Farbstoff zu entfärben, wobei Wasserstoffperoxid oder eine entsprechende Vorstufe oder in situ generiertes Wasserstoffperoxid an der Katalyse der Entfärbung beteiligt sind. Die Enzymreaktion kann teilweise durch Zugabe von zusätzlichem oxidierbaren

Enzymsubstrat, z.B. Metallionen wie  $Mn^{++}$ , Halogenidionen wie  $Cl^-$  oder  $Br^-$  oder organische Phenole wie p-Hydroxyzimtsäure 2,4 Dichlorphenol, gesteigert werden. Hierbei wird die Bildung von kurzlebigen Radikalen oder von anderen oxidierten Zuständen des zuge-setzten Substrats postuliert, die für die Bleiche oder eine an-dere Modifikation der gefärbten Substanz verantwortlich sind.

In der US 4 077 6768 wird die Verwendung von "iron porphin", "haemin chlorid" oder "iron phtahlocyanine" oder Derivaten zusammen mit Wasserstoffperoxid zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Diese Stoffe werden aber bei einem Überschuß an Peroxid schnell zerstört, weshalb die Wasserstoffperoxid-Bildung kontrolliert ablaufen muß.

Aufgabe dieser Erfindung ist es daher, ein Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen zur Verfügung zu stellen, das sich unter den Gesichtspunkten biologischer Abbaubarkeit, Biokompabilität, Dosierung und Bleicheffizienz vorteilhaft vom Stand der Technik abhebt.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß ein Mehrkomponentenbleichsystem bestehend aus Oxidationskatalysatoren und geeigneten Oxidationsmitteln und aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder

aromatischen  $NO^-$ ,  $NOH^-$  oder  $H-\overset{\overset{R}{|}}{N}-OH$ -haltigen Verbindungen gefunden wurde, das auch hartnäckige Anschmutzungen wie Kaffee- und Teeflecke bleicht.

Das Besondere der Erfindung ist der neuartige Einsatz eines Gemisches aus Enzym und Mediator zur Bleiche von Anschmutzungen auf Gewebe (vergleichbar zu konventionellen Bleichsystemen). Hierbei entsteht durch die Enzymreaktion aus dem Mediator ein "bleichaktives Intermediat", das in der Lage ist, Verunreinigungen, auch wenn sie nicht Enzymsubstrat sein sollten, anzugreifen.

- 3 -

Neben diesem "unspezifischen" Angriff ist aufgrund der Enzymspezifitäten eine Oxidation von allgemein als Problemflecken angesehenen Verschmutzungen durch Obst, durch Gerbstoffe aus Tee, Kaffee und Rotwein wahrscheinlich.

In einem weiteren Fall kann eine durch Bindung an ein Enzymsubstrat stabilisiert vorliegende Persäurrevorstufe durch die Enzymreaktion "aktiviert" werden, so daß die Bleichwirkung aufgrund des hohen Oxidationspotentials dieser freigesetzten Persäure stattfinden kann.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise als Katalysatoren Oxidoreduktasen eingesetzt. Als solche dienen vor allem Oxidasen, Peroxidasen, Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen oder Laccasen.

Bevorzugt werden solche Enzyme, die aus Pilzen, Bakterien, Tieren und Pflanzen gewonnen werden. Ebenso sind Teile von Pflanzen und Tieren, z.B. Zellkulturen einsetzbar.

Als Pilze für die Enzymgewinnung haben sich insbesondere Weißfäulepilze bewährt. Hier kommt ganz besonders *Coriolus versicolor* in Betracht.

Ebenso sind auch modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prosthetische Gruppen oder Hämgruppen und Hämgruppen enthaltende Verbindungen einsetzbar. Letztere gehören zu den sogenannten Mimicverbindungen. Unter Mimicsubstanzen sind solche Stoffe zu verstehen, die, wie z.B. im Falle von Laccasesimulation, Kupferkomplexe darstellen, die Wirkung der katalytisch aktiven prosthetischen Gruppe nachahmen und so Oxidationen mit üblichen Laccasesubstraten durchführen können.

Zu den  $\text{NO-}$ ,  $\text{NOH-}$  und  $\text{H-N}^{\text{R}}\text{-OH-}$ haltigen Verbindungen zählen als aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxid und N-Dioxid-Verbindungen, Hydroxylamin, Hydroxylamin-Derivate,

Hydroxamsäuren oder Hydroxamsäurederivate in Ein- oder Mehrkomponentensystemen. Zusätzlich kann das Bleichsystem phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthalten. Alle diese Verbindungen dienen als sogenannte Mediatoren.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsmittel sind Luft, Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , organische Peroxide, Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat. Sauerstoff kann auch durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  + Katalase o.ä. Systeme oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus GOD+Glucose o.ä. Systeme "in situ" generiert werden.

Bevorzugt wird ferner ein kationenbildendes Metallsalze enthaltendes Mehrkomponentenbleichsystem. Als Kationen sollen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  verwendet werden.

Ferner kann das Bleichsystem zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthalten. Als Polysaccharide kommen Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und /oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide in Betracht. Als Proteine sind Gelatine, Albumin u.a. einsetzbar.

Hinzukommen können Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, PEG, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane.

Verwendung finden kann das erfindungsgemäße Mehrkomponentenbleichsystem in Kombination mit ansich bekannten waschaktiven Waschmitteladditiven.

Das Bleichsystem entfaltet seine Wirkung in einem pH-Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 und bei Temperaturen zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 20 bis  $40^\circ\text{C}$ .

**Beispiel 1:**

**Einfluß des Laccase/Mediatorsystems auf (BC2) kaffeebeschmutztem Standardbaumwollappen.**

Beispiel: In 100 ml Waschlösung (in 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stofflappen (5x5 cm) bei 40 ° C für 40 min. unter Reziprokschütteln (120 cpm) inkubiert.

Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14 ° dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor* /100 ml, als Mediator dosage wird 200 mg Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3x aufgefüllt und abgossen.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen Flüssigwaschmittel (ohne Bleichsystem) und einem Vollwaschmittel (mit Bleichmittel).

**Beispiel 2:**

**Einfluß des Laccase Mediator Systems auf (BC 3) teebeschmutztem Standardwollappen.**

In 100 ml Waschlösung (im 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stofflappen (5 x 5 cm) bei 40 ° C für 40 min. unter Reziprokschütteln 120 rpm inkubiert.

Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14 ° dH. angesetzt. Als Enzymdosage

werden 200.000 IULaccase aus *Coriolus versicolor*/100 ml und als Mediator dosage 200 mg Hydrobenzotriazol/100 ml zugesetzt.

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3x aufgefüllt und abgegossen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 3:

Es wurde ein Versuch entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Als Mediator diente Acetoxymethylbenzotriazol.

Das Ergebnis ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 1

	pH	BC2 Weiße %	BC2 Helligkeit %
STW (0 Wert)	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15
STW+Enzym+			
Mediator	4,5	4,9	5,8
Flüssigwaschmittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmittel+Enzym+			
Mediator	4,5	6,15	6,6

Tabelle 2

	pH	BC3 Weiße %	BC3 Helligkeit %
STW (0 Wert)	4,5	2,7	2,5
Vollwaschmittel	10,1	8,95	8,6
STW+Enzym+			
Mediator	4,5	4,2	4,7
Flüssigwaschmittel	4,5	4,7	4,7
Flüssigwaschmittel+Enzym			
+Mediator	4,5	5,5	5,95



- 7 -

Tabelle 3

	PH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15
STW + Enzym + Mediator	4,5	5	6,1
Flüssigwasch- mittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmit- tel + Enzym + Mediator	4,5	6,2	6,7

## Patentansprüche

1. Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen bestehend aus Oxidationskatalysatoren und geeigneten Oxidationsmitteln und aliphatischen, cycloaliphatischen,

heterocyclischen oder aromatischen NO-, NOH- oder H-N-OH<sup>R</sup>-haltigen Verbindungen.

2. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Oxidoreduktasen sind.

3. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidoreduktasen Oxydasen, Peroxydasen, Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen oder Laccasen sind.

4. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 1- 3.

dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidoreduktasen von Weißfäulepilzen, anderen Pilzen, Bakterien, Tieren oder Pflanzen stammende Enzyme sind, die aus den natürlichen oder gentechnisch veränderten Organismen gewonnen werden.

5. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme aus *Coriolus versicolor* stammen.

6. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 2-5.

dadurch gekennzeichnet.

daß die Katalysatoren modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prostetische Gruppen oder Mimicsubstanzen wie Hämgruppen und Hämgruppen enthaltende Verbindungen sind.

7. Mehrkomponentenbleichsystem nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet,

daß die NO-, NOH- oder H- $\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}$ -OH-haltigen aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-oxid und N-Dioxid-Verbindungen, Hydroxylamin, Hydroxylamin-Derivate, Hydroxamsäuren oder Hydroxamsäurederivate in Ein- oder Mehrkomponentensystemen sind.

8. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 1-7,

dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische Verbindungen und/oder nichtphenolische Verbindungen mit einem der mehreren Benzolkernen enthält.

9. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 1-8,

dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsmittel Luft, Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , organische Peroxide, Natriumperborat oder Natriumpercarbonat sind.

10. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{O}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  + Katalase o.a. Systeme oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus GOD + Glucose o.a. Systeme "insitu" generiert wird.

11. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 1-10,

dadurch gekennzeichnet, daß es kationenbildende Metallsalze enthält.

- 10 -

12. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 11,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Kationen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  sind.

13. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 1 - 12.

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß es zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthält.

14. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 13.

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide oder die Proteine Gelantine, Albumin u.a. sind.

15. Mehrkomponentenbleichsystem nach Ansprüchen 1-25,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß es als Zusätze Einfachzucker, Oligomierzucker, Aminosäuren, Polyethylenglycole, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane enthält.

16. Verwendung des Mehrkomponentenbleichsystems nach einem der Ansprüche 1-15 als Zusatz zu Waschformulierungen mit ansich bekannten waschaktiven Substanzen oder Waschmitteladditiven.

17. Verwendung des Mehrkomponentenbleichsystems nach Anspruch 16 im pH-Bereich zwischen 2 und 12, vorzugsweise 4 und 10.

18. Verwendung des Mehrkomponentenbleichsystems nach Anspruch 16 oder 17 bei einer Temperatur zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $20^{\circ}\text{C}$  -  $40^{\circ}\text{C}$ .